

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233262

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

---

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
// C09K 11/06

---

(21)Application number : 10-034599

(71)Applicant : KIDO JUNJI  
AIMESU:KK

(22)Date of filing : 17.02.1998

(72)Inventor : KIDO JUNJI  
MIZUKAMI TOKIO  
ENDO JUN

---

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To materialize a low drive voltage despite of a work function of a negative electrode material by setting an organic metal complex compound to a component of an organic layer and by constituting a negative electrode of a metal which can reduce a metal ion contained in the complex compound to a metal under vacuum.

**SOLUTION:** An organic metal complex compound used for an organic layer contains, at least, one of an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion, a rare earth metal ion. Either of Al, Zr, Ti, Y, Sc, and Si is preferable for a metal used for the negative electrode and a single metal or an alloy containing a plurality of types may be contained therein. A metal of the organic metal complex is isolated by using a reducing force of such metals under vacuum and the organic compound is reduced by its free metal so that an electron injection barrier can be miniaturized and consequently the drive voltage can be reduced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the organic electroluminescent element which has the luminous layer which consists of much more organic compounds located between the anode plate electrode which counters, and a cathode electrode at least, and the organic layer which touches a cathode electrode It is constituted by the organometallic complex compound with which the above-mentioned organic layer contains at least one sort of alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, and rare earth metal ion. And the organic electroluminescent element characterized by consisting of a metal with which a cathode electrode may return into a vacuum the metal ion contained in this complex compound to a metal.

[Claim 2] The organic electroluminescent element whose metal used for a cathode electrode in an organic electroluminescent element according to claim 1 is aluminum, Zr, Ti, Y, Sc, or Si.

[Claim 3] The metal used for a cathode electrode in an organic electroluminescent element according to claim 1 is 1 among aluminum, Zr, Ti, Y, Sc, and Si. Organic electroluminescent element which is an alloy containing beyond a seed.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescent element (the following, organic EL device) used for the flat-surface light source or a display device.

[0002]

[Description of the Prior Art] The organic EL device with which a luminous layer consists of organic compounds attracts attention as what realizes the large area display device of a low-battery drive. It is that Tang and others does the laminating of the organic compound with which carrier transportability differs for efficient-izing of a component, and considers as the structure where an electron hole and an electron are poured in with balance more sufficient than an anode plate and cathode, respectively, and

the thickness of an organic layer moreover considers as 2000Å or less. 10V They are 1000 cd/m<sup>2</sup> at the following applied voltage. It succeeded in acquiring sufficient high brightness for utilization of 1% of external quantum efficiency, and a well head (Appl.Phys.Lett., 51, and 913. (1987)). In this efficient component, he used small Mg (magnesium) of a work function in order to reduce the energy barrier which poses a problem to the organic compound it is considered fundamentally that is an insulating material, in case Tang and others pours in an electron from a metal electrode. Mg tends to oxidize in that case, and since it was lacking in being unstable and the adhesive property to an organic front face, it was comparatively stable, and moreover, it alloyed on the organic front face by good Ag (silver) and the vapor codeposition of adhesion, and used for it.

[0003] the group (the 51st Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting, collection of lecture drafts 28 a-PB -4, p.1040) of Toppan Printing Co., Ltd., and the group (the 54th Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting —) of Pioneer Electronic Corp. Collection of lecture drafts 29 p-ZC -15 and p.1127 By making it stabilize by alloying with aluminum (aluminum) using Li with a still smaller work function (lithium) from Mg, and using as cathode, driver voltage lower than the component using Mg alloy and high luminescence brightness are attained. Moreover, this invention persons vapor-deposited the lithium very thinly to about 10Å independently on the organic compound layer, and have reported that the bilayer mold cathode which carried out the laminating of the silver from on the is effective in implementation of low driver voltage (IEEE Trans.Electron Devices., 40, and 1342 (1993)).

[0004] recently — UNIAX Pei of a shrine \*\* — lithium salt was doped to the polymer luminous layer, and it has succeeded in falling driver voltage (Science, 269, and 1086 (1995)). This is in situ about the polymer molecule near the electrode by making Li salt distributed in the polymer luminous layer dissociate, and distributing Li ion and a counter ion near cathode and the anode plate by electrical-potential-difference impression, respectively. It dopes. In this case, since the polymer near the cathode exists in the state of the radical anion returned by Li which is an electron-donative (donor) dopant, the electron injection obstruction from cathode becomes very lower than the case where Li doping is not carried out (Science, 269, and 1086 (1995)). Furthermore, recently, this invention persons succeeded in reducing driver voltage by doping rare earth metals, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a lithium, and strontium, and samarium, in the organic layer which touches cathode (SID97 DIGEST-P775). This makes the organic layer which touches an electrode a radical anion condition by metal doping, and since the electron injection obstruction from cathode was reduced sharply, it is considered.

[0005] However, when component degradation by oxidation of an electrode etc. takes place also in Mg or the alloy electrode of Li, since the function as a wiring material must be taken into consideration, with an alloy electrode, a limit is received in electrode material selection. In this invention persons' bilayer mold cathode, in the thickness of Li layer not carrying out a cathode function in 20Å or more (IEEE Trans.Electron Devices., 40, 1342 (1993)), vacuum evaporation of about 10Å very thin Li is difficult thickness control, and a problem is in the repeatability of component production. moreover, Pei \*\* — in situ which adds a salt and is made to dissociate in electric field in a luminous layer By the doping method, there is a fault to which the transit time of a up to near the electrode of the dissociated ion becomes rate-limiting, and a component speed of response becomes remarkably slow. In the approach of doping an organic layer with a metal, since doping concentration affects a component property, dopant concentration needs to be precision controlled at the time of organic layer membrane formation.

[0006]

[Objects of the Invention] This invention is not being concerned with the work function of a cathode material, but realizing low driver voltage by being made in view of the above situation and reducing the energy barrier in the electron injection from cathode to an organic compound layer by the approach simple [ the purpose ] and positive. Other purposes of this invention are offering the component which may discover the property beyond it like the case an above-mentioned alloy's being used as an electrode, even when the cheap and stable metal generally used as wiring material from the former like

aluminum is independently used as a cathode material.

[0007]

[Summary of the Invention] Namely, the organic EL device of this invention is set to the organic EL device which has the luminous layer which consists of much more organic compounds located between the anode plate electrode which counters, and a cathode electrode at least, and the organic layer which touches a cathode electrode. It is what uses as a component the organometallic complex compound with which the above-mentioned organic layer contains at least one sort of alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, and rare earth metal ion. And it is characterized by consisting of a metal with which a cathode electrode may return into a vacuum the metal ion contained in this complex compound to a metal. Although there will be especially no limit if it is the metal which may return to a metal the metal ion contained in the organometallic complex compound which constitutes an organic layer as a metal used for a cathode electrode in a vacuum, aluminum, Zr, Ti and Y, Sc, Si, etc. are desirable, for example. Even if cathode consists of these metal independent, it may consist of an alloy containing a kind of the metals, such as aluminum, Zr, Ti and Y, Sc, and Si, or two or more sorts. The above metal and its alloy are high-melting, and can return the metal ion in an organometallic complex compound to a metal in a vacuum.

[0008] Generally, some of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth metals show high maximum vapor tension compared with aluminum of a refractory metal etc., and it is known in reaction temperature in which oxidation and a reduction reaction occur that the compound can be returned by aluminum, Si, Zr, etc. which are a refractory metal. For example, it is known that a calcium oxide is returned by aluminum, metal calcium will separate (volume chemistry handbook and on applied chemistry 1, P369), an oxidization rubidium (a metal handbook, P88) and a strontium oxide (a metal handbook, P89) will also be returned by aluminum, and metal rubidium metallurgy group strontium will separate.

[0009] Production of the metal electrode in an organic EL device is performed in the vacuum of 10 to 5 or less torrs, and melting and the atom-like metal after volatilization reach on a substrate. Therefore, it is possible to return and to separate a metal from metallic compounds by the reduction reaction under the vacuum in the aforementioned example, on an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, and a rare earth metal compound, if the metal which has heat reducibility, such as aluminum, Si, and Zr, acts by the shape of an atom. Oneself is doped with the metal which separated at this time when the compound was an organometallic compound (metal complex) (reduction), or if a compound layer is thinness 100A or less, a free gold group will act on the organic compound layer which contacts, and the organic substance near an interface is returned with that strong reducibility.

[0010] When the alkali metal compound returned, an alkaline-earth-metal compound, and rare earth metal compounds are inorganic compounds, such as an oxide and fluoride, evaporation temperature may be high on account of the high stability, and vacuum evaporation of a up to [ the organic film ] may be difficult. Moreover, the thickness receives a limit remarkably for [ the ] high insulation, and at most 20A is a limit (IEEE Trans.Electron Devices, 44, and 1245 (1997)).

[0011] This invention can be made in view of the above situation, can reduce evaporation temperature by making an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, and a rare earth metal compound into the organometallic complex instead of an inorganic compound, and, moreover, can obtain good membrane formation nature. Moreover, an organometallic complex is choosing a suitable ligand, it is possible in making carrier transportability, such as electronic transportability and hole transportability, give, and there is an advantage which can ease a limit of the thickness of itself as compared with the case in an inorganic compound.

[0012] This invention the organic layer (electron injection layer) which touches cathode as mentioned above Alkali-metal ion, It constitutes from an organometallic complex compound containing at least one sort of alkaline-earth-metal ion and rare earth metal ion. Use the metal which may return to a metal the metal ion contained in the organometallic complex compound which is the component of an organic layer as a cathode material in a vacuum, and the reducing power in the inside of the vacuum of such a metal

is used. By separating the metal of an organometallic complex compound and returning an organic compound by the free gold group further, an electron injection obstruction is made small and it succeeds in reducing driver voltage. As an organometallic complex used for the organic layer which touches a cathode metal in this invention, if alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, and at least one rare earth metal ion contain as a metal ion, there will be especially no limitation. To a ligand, moreover, quinolinol, benzoquinolinol, AKURIJI Norian, Phenanthroline TORIJI Norian, hydroxyphenyl oxazole, a hydroxyphenyl thiazole, Hydroxy diaryl OKISA diazole, hydroxy diaryl thiadiazole, A hydroxyphenyl pyridine, hydroxyphenyl benzimidazole, Although hydroxy benzotriazole, hydroxy full borane, a bipyridyl, a phenanthroline, a phthalocyanine, a porphyrin, a cyclopentadiene, beta-diketones, azomethines, those derivatives, etc. are desirable, it is not limited to these.

[0013]

[The gestalt of invention implementation] Drawing 1 is the mimetic diagram showing 1 operation gestalt of the organic EL device by this invention. It has come to carry out the laminating of the back plate 6 which turns into the electron hole transportation layer 3 and luminous layer 4 which have the transparent electrode 2 which constitutes an anode plate electrode, and electron hole transportability, the organic layer 5, and cathode in order on glass substrate (transparency substrate) 1. Among these elements (layer), a glass substrate (transparency substrate) 1, a transparent electrode 2, the electron hole transportation layer 3, and a luminous layer 4 are well-known elements, and have the description which the organic layer 5 and the cathode electrode 6 proposed by this invention. As a concrete laminating configuration of an organic EL device, in addition, an anode plate / luminous layer / organic layer / cathode, An anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / organic layer / cathode, an anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / organic layer / cathode, Although an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / organic layer / cathode, an anode plate / hole-injection layer / electron hole transportation layer / luminous layer / organic layer / cathode, an anode plate / hole-injection layer / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / organic layer / cathode, etc. are mentioned as for the organic EL device by this invention, the combination of the ingredient of the cathode electrode 6 fulfills the conditions in the first half of this invention for the organic layer 5 — as long as it is, you may be what kind of component configuration.

[0014] The method of forming the above-mentioned organic layer 5 may be what kind of thin film forming method, for example, vacuum deposition and a spatter can be used for it. Moreover, by spreading from a solution, when thin film formation is possible, the method of applying from solutions, such as a spin coating method and a DIP coating method, can be used.

[0015] Moreover, although vacuum deposition and a spatter can be used for the method of forming the above-mentioned cathode electrode 6, if it is a method of forming membranes in a vacuum, it will not be limited to it.

[0016] As an organic compound which can be used as a luminous layer and an electronic transportation layer, especially limitation is condensation heterocyclic compounds and those derivatives, such as condensed multi-ring hydrocarbon compounds, such as polycyclic compounds, such as para terphenyl and a quaterphenyl, and those derivatives, naphthalene, tetracene, a pyrene, coronene, a chrysene, an anthracene, a diphenyl anthracene, a naphthacene, and a phenanthrene, and those derivatives, a phenanthroline, bathophenanthroline, phenanthridine, an acridine, a quinoline, quinoxaline, and phenazine, although there is nothing. Fluorescein, perylene, phtalo perylene, naphthalo perylene, and peri non, phtalo peri non, those derivatives, such as a diphenyl butadiene, a tetra-phenyl butadiene, OKISA diazole, aldazine, bis-benzoKISAZORIN, bis-styryl, pyrazine, a cyclopentadiene, an oxine, an amino quinoline, an imine, diphenylethylene, a vinyl anthracene, a diamino carbazole, a pyran, thiopyran, poly methine, merocyanine, Quinacridone, and rubrene, etc. can be mentioned [ naphthalo peri non, ]. Moreover, JP,63-295695,A, JP,8-22557,A, The metal chelate complex compound currently indicated by JP,8-81472,A, JP,5-9470,A, and JP,5-17764,A, Especially A metal chelation OKISANOIDO compound, for

example, tris (8-quinolinolato) aluminum, Screw (8-quinolinolato) magnesium, screw [benzo(f)-8-quinolinolato] zinc, Screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum, a tris (8-quinolinolato) indium, Tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, The metal complex which has at least one of 8-quinolinolato, such as a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium and screw (5-chloro-8-quinolinolato) calcium, or the derivative of those as a ligand is used suitably.

[0017] JP,5-202011,A, JP,7-179394,A, JP,7-278124,A, The OKISA diazoles currently indicated by JP,7-228579,A The triazine currently indicated by JP,7-157473,A, the stilbene derivative currently indicated by JP,6-203963,A, and a JISUCHIRIRU arylene derivative, The styryl derivative currently indicated by JP,6-132080,A and JP,6-88072,A and the diolefin derivative currently indicated by JP,6-100857,A and JP,6-207170,A are also desirable as a luminous layer or an electronic transportation layer.

[0018] Furthermore, what can also use fluorescent brighteners, such as a benzoxazole system, a benzothiazole system, and a benzimidazole system, for example, is indicated by JP,59-194393,A is mentioned. As the example of representation, it is 2 and 5-screw (5, 7-G t - pentyl-2-benzoxazolyl). - It is 1, 3, and 4. - Thiazole, 4 4' - Screw (5, 7-t-pentyl -2 - benzoxazolyl) stilbene, 4 4' - Screw [5 and 7-G-(2-methyl-2-butyl)2-benzoxazolyl] stilbene, 2, 5-screw (5.7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl) thiophene, 2, 5-screw [5-(alpha, alpha - dimethylbenzyl)-2-benzoxazolyl] thiophene, 2, 5-screw [5 and 7-G-(2-methyl-2-butyl)2-benzoxazolyl]-3, and 4- Diphenyl thiophene, 2, 5-screw (5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene, 4 4' - A screw (2-benzoxazolyl) biphenyl, 5-methyl -2 - [2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl) phenyl] vinyl] benzoxazole, Benzoxazole systems, such as 2-[2-(4-chlorophenyl) vinyl] naphth (1, 2-d) oxazole, 2 2' -(p-phenylene JIPINIREN)- Benzothiazole systems, such as bis-benzothiazole, Fluorescent brighteners, such as benzimidazole systems, such as 2-[2-[4-(2-benzimidazolyl) phenyl] vinyl] benzimidazole and 2-[2-(4-carboxyphenyl) vinyl] benzimidazole, are mentioned.

[0019] As a JISUCHIRIRU benzenoid compound, it is the Europe patent 0373582nd, for example. What is indicated by the number specification can be used. As the example of representation, 1, 4-screw (2-methyl styryl) benzene, 1, 4-screw (3-methyl styryl) benzene, 1, 4-screw (4-methyl styryl) benzene, JISUCHIRIRU benzene, 1, 4-screw (2-ethyl styryl) benzene, 1, 4-screw (3-ethyl styryl) benzene, 1, 4-screw -2 (2-methyl styryl) - Methylbenzene, 1, 4-screw -2 (2-methyl styryl) - Ethylbenzene etc. is mentioned.

[0020] Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative currently indicated by JP,2-252793,A can also be used as a luminous layer and an electronic transportation layer. As the example of representation, 2, 5-screw (4-methyl styryl) pyrazine, 2, 5-screw (4-ethyl styryl) pyrazine, 2, 5-screw [2-(1-naphthyl) vinyl] pyrazine, 2, 5-screw (4-methoxy styryl) pyrazine, 2, and 5-screw [2-(4-biphenyl) vinyl] pyrazine, 2, and 5-screw [2-(1-pyrenyl) vinyl] pyrazine etc. is mentioned.

[0021] In addition, the JIMECHIRI DIN derivative currently indicated by the Europe patent No. 388768 specification and JP,3-231970,A can also be used as an ingredient of a luminous layer or an electronic transportation layer. As the example of representation, they are 1, 4-phenylene dimethyldiyne, 4, and 4'. - Phenylene dimethyldiyne, 2, 5-xylylene dimethyldiyne, 2,6-naphthylenedimethyldiyne, 1,4-biphenylene dimethyldiyne, 1, 4-p-terephylene dimethyldiyne, 9, 10-anthracene diyl JIMECHIRIDIN, 4, 4' - Biphenyl (2 2 - G t - buthylphenyl vinyl), These derivatives, such as a 4 and 4'-(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl, The silanamine derivative currently indicated by JP,6-49079,A and JP,6-293778,A, The polyfunctional styryl compound currently indicated by JP,6-279322,A and JP,6-279323,A, The OKISA diazole derivative currently indicated by JP,6-107648,A and JP,6-92947,A, The anthracene compound currently indicated by JP,6-206865,A, The oxy-NEITO derivative currently indicated by JP,6-145146,A, To the tetra-phenyl butadiene compound currently indicated by JP,4-96990,A, 3 organic organic-functions compounds currently indicated by JP,3-296595,A, and a pan The coumarin derivative currently indicated by JP,2-191694,A, the perylene derivative currently indicated by JP,2-196885,A, The phtalo peri non derivative currently indicated by the naphthalene derivative, JP,2-289676,A, and JP,2-88689,A which are indicated by JP,2-255789,A, the styryl amine derivative currently indicated by JP,2-250292,A are mentioned. Furthermore, the well-known thing currently conventionally used for production of an organic

EL device can be used suitably.

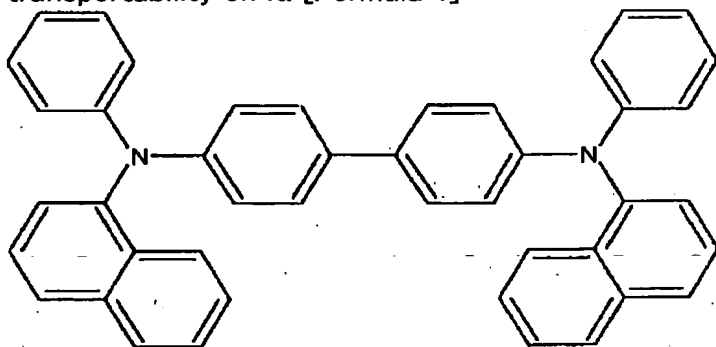
[0022] As arylamine compounds used as a hole-injection layer, an electron hole transportation layer, and an electron hole transportability luminous layer Although there is especially no limitation, JP,6-25659,A, JP,6-203963,A, JP,6-215874,A, JP,7-145116,A, JP,7-224012,A, JP,7-157473,A, JP,8-48656,A, JP,7-126226,A, JP,7-188130,A, JP,8-40995,A, JP,8-40996,A, JP,8-40997,A, JP,7-126225,A, JP,7-101911,A, The arylamine compounds currently indicated by JP,7-97355,A are desirable. for example, N, N, N', and N' — the — tetra-phenyl —4 and 4' — diamino phenyl — N, N' — Diphenyl-N, N'-JI (3-methylphenyl) —4, a 4'-diamino biphenyl, 2 and 2-screw (4-G p- tolylamino phenyl) propane, N and N, N', and N' — tetra—p-tolyl —4 and a 4'-diamino biphenyl — A screw (4-G p- tolylamino phenyl) phenylmethane, N, N' — Diphenyl-N, N'-JI (4-methoxyphenyl) —4, a 4'-diamino biphenyl, N, N, N', and N' — the — tetra-phenyl —4 and 4' — diamino diphenyl ether — 4 4' — Screw (diphenylamino) KUODORI phenyl, 4-N, and N-diphenylamino — Benzene (2-diphenyl vinyl), 3-methoxy-4'-N and N-diphenylamino still benzene, N-phenyl carbazole, 1 and 1-screw (4-G p- triamino phenyl) — Cyclohexane, 1 and 1-screw —4 (4-G p- triamino phenyl) — Phenylcyclohexane, Screw (4-dimethylamino-2- methylphenyl) — Phenylmethane, N, N, and N-Tori (p-tolyl) amine, 4-(G p- tolylamino)-4'-[styryl (G p- tolylamino)] stilbene, [ 4 ] N, N, N', and N' — the — tetra-phenyl —4 and 4' — diamino — a biphenyl N-phenyl carbazole — 4 4' — Screw [N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4''-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino] p-terphenyl, 4 4' — Screw [N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4' — Screw [N-(3-ASENAFU thenyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 1, 5-screw [N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino] naphthalene, 4 and 4' screw [ - ] [N-(9-anthryl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4''-screw [N-(1-anthryl)-N-phenyl-amino] p-terphenyl, 4 4' — Screw [N-(2-phenan tolyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4' — Screw [N-(8-fluoran thenyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4' — Screw [N-(2-pyrenyl)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 4' — Screw [N-(2-peri RENIRU)-N-phenyl-amino] biphenyl, 4 and 4' screw [ - ] [N-(1-koro NENIRU)-N-phenyl-amino] biphenyl, 2, 6-screw (G p- tolylamino) naphthalene, 2, 6-screw [G (1-naphthyl) amino] naphthalene, 2, 6-screw [N-(1-naphthyl)-N-amino (2-naphthyl)] naphthalene, 4,4'' — screw [N and N-JI (2-naphthyl) amino] terphenyl — 4,4' — Screw [N-phenyl-N-[4-(1-naphthyl) phenyl] amino] biphenyl, 4 4' — Screw [N-phenyl-N-(2-pyrenyl) amino] biphenyl, 2 and 6-screw [N and N-JI (2-naphthyl) amino] fluorene, 4, and 4'' — There are screw (N and N-G p- tolylamino) terphenyl, a screw (N-1-naphthyl) (N-2-naphthyl) amine, etc. Furthermore, [0023] which can use suitably the well-known thing currently conventionally used for production of an organic EL device Furthermore, what distributed the above-mentioned organic compound in the polymer as a hole-injection layer, an electron hole transportation layer, and an electron hole transportability luminous layer, and the polymer-ized thing can also be used. The so-called pi conjugation polymers, such as poly para-phenylene vinylene and its derivative, the hole transportability disconjugation polymer represented in Pori (N-vinylcarbazole), and the sigma conjugation polymer of polysilane can also be used.

[0024] ITO As a hole-injection layer formed on an electrode, although there is especially no limitation, conductive polymers, such as metal phthalocyanines, such as a copper phthalocyanine, and non-metal phthalocyanines, carbon film, and the poly aniline, can use it suitably. Furthermore, Lewis acid can be made to be able to act on the above-mentioned arylamines as an oxidizing agent, radical cation can be made to be able to form, and it can also use as a hole-injection layer.

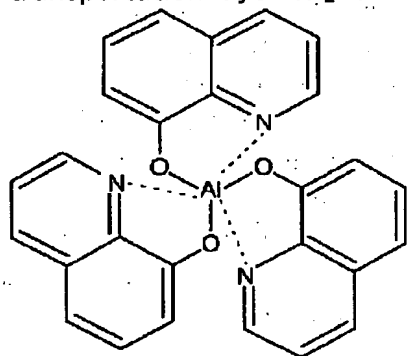
[0025] [Example] — although an example is given to below and this invention is explained to it, thereby, this invention is not limited. in addition — vacuum evaporations of an organic compound and a metal — the product made from vacuum machine \*\* Co. — VPC-400 The vacuum deposition machine was used. Measurement of thickness is Sloane DekTak3ST. The sensing-pin type level difference meter was used. The case rhe company source meter 2400 and TOPCON BM-8 luminance meter were used for the characterization of a component. ITO of a component Direct current voltage is impressed in the shape of a step at a rate for 1V / 2 seconds by using an anode plate and aluminum as cathode, and it is a power surge 1. The brightness and current value after a second were measured. Moreover, using the Hamamatsu Photonics PMA-10 optical multi-channel analyzer, EL spectrum carried out the constant

current drive, and measured.

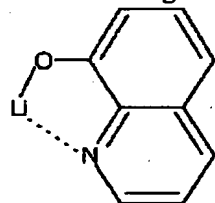
[0026] This invention is applied to the organic EL device of the laminating configuration of example 1 drawing 1 . It is ITO (an indium–stannic–acid ghost, spatter vacuum evaporationo article by Sanyo Vacuum Industries Co., Ltd.) of 25ohms of sheet resistance, and \*\* as an anode plate transparent electrode 2 on a glass substrate 1. The coat is carried out. The following type which has electron–hole transportability on it: [Formula 1]



alphaNPD come out of and expressed Under 10–6torr, membranes were formed in the thickness of 500 \*\* with the evaporation rate of 2 \*\* / second, and the electron hole transportation layer 3 was formed. Next, the following type which has green luminescence as a luminous layer 4 on said electron–hole transportation layer 3: [Formula 2]



It came out, and on the same conditions as the electron hole transportation layer 3, vacuum deposition of the tris (8– quinolinolato) aluminum complex layer (henceforth "Alq") 4 with which it is expressed was carried out to the thickness of 700 \*\*, and it was formed. next, the first half — a luminous layer 4 top – – as the organic layer (electron injection layer) 5 — following formula: — [Formula 3]



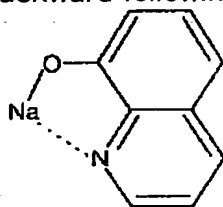
Monochrome (8– quinolinolato) lithium complex layer 5 with which it is come out and expressed (henceforth "Liq") Under 10–6torr, membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second. Finally, 1000A of aluminum was vapor–deposited with the evaporation rate of 10A/second as a back plate 6 used as cathode on said organic layer (electron injection layer) 5. A luminescence field is 0.5cm long and 0.5cm wide. It considered as the shape of a square. ITO which is an anode plate electrode in the aforementioned organic EL device A direct current is impressed between aluminum6 which is a cathode electrode, and it is a luminous layer Alq. The brightness of green luminescence was measured from 4. The round–head plot in drawing 2 and drawing 3 is brightness. – The voltage characteristic, brightness – A current density property is shown and they are a maximum of 27,000 cd/m2. It is 14V about high brightness. It was set and shown. The current density at this time



was 333 mA/cm<sup>2</sup>. Moreover, the brightness of 1,000 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 8.5V.

[0027] It is ITO as well as example 1. It is alphaNPD as an electron hole transportation layer first upwards. Membranes are formed in the thickness of 500 \*\*, and it is Alq as a luminous layer on it. On the same conditions as an electron hole transportation layer, vacuum deposition was carried out to the thickness of 700 \*\*, and it formed. And Alq The 1,000 \*\* vacuum evaporation of aluminum was done as cathode from the top. The triangular plot in drawing 2 and drawing 3 is the brightness of this component. – The voltage characteristic, brightness – A current density property is shown and it is 16V. Only the brightness of a maximum of 1,600 cd/m<sup>2</sup> was given. Moreover, it is 14.5V for obtaining the brightness of 1,000 cd/m<sup>2</sup>. It needed to impress. It turns out that the organic layer (electron injection layer) 5 is effective in lowering driver voltage from this experiment.

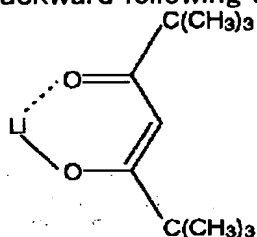
[0028] Example 2 ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the



thickness of 700 \*\*: [Formula 4]

It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the monochrome (8- quinolinolato) sodium complex (henceforth "Naq") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10–6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 13V. Highest brightness 31,500 cd/m<sup>2</sup> Current density 319 mA/cm<sup>2</sup> It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

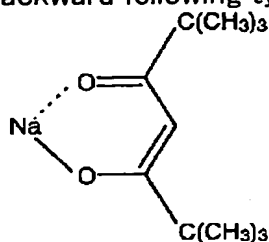
[0029] Example 3 ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the



thickness of 700 \*\*: [Formula 5]

It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the monochrome (2, 2, 6, 6 [ – Heptane JIONATO ] – tetramethyl – 3 5) lithium complex (henceforth "Li (dpm)") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10–6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 15V. Highest brightness 18,000 cd/m<sup>2</sup> Current density 327 mA/cm<sup>2</sup> It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

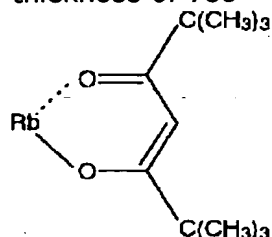
[0030] Example 4 ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the



thickness of 700 \*\*: [Formula 6]

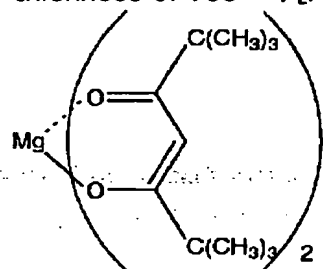
It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the monochrome (2, 2, 6, 6 [ - Heptane JIONATO ] - tetramethyl - 3 5) sodium complex (henceforth "Na (dpm)") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10-6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 14V. Highest brightness 21,000 cd/m2 Current density 433 mA/cm2 It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

[0031] Example 5ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the thickness of 700 \*\*: [Formula 7]



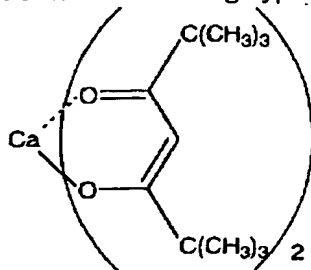
It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the monochrome (2, 2, 6, 6 [ - Heptane JIONATO ] - tetramethyl - 3 5) rubidium complex (henceforth "Rb (dpm)") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10-6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 13V. Highest brightness 25,000 cd/m2 Current density 504 mA/cm2 It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

[0032] Example 6ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the thickness of 700 \*\*: [Formula 8]



It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the JI (2, 2, 6, 6 [ - Heptane JIONATO ] - tetramethyl - 3 5) magnesium complex (henceforth "Mg (dpm)2") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10-6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 17V. Highest brightness 3,400 cd/m2 and current density 120 mA/cm2 It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

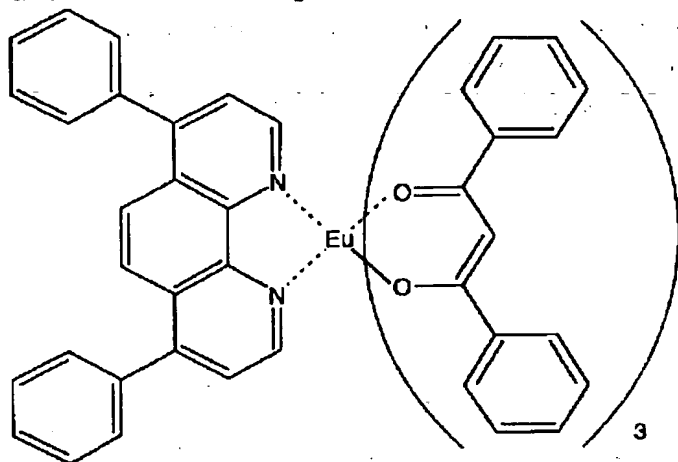
[0033] Example 7ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the



thickness of 700 \*\*: [Formula 9]

It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the JI (2, 2, 6, 6 [ - Heptane JIONATO ] - tetramethyl - 3 5) calcium complex (henceforth "calcium (dpm)2") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10-6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 18V. Highest brightness 14,300 cd/m2 Current density 168 mA/cm2 It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

[0034] Example 8ITO Upwards, it is alphaNPD as an electron hole transportation layer 3. It is Alq as 500 \*\* and a luminous layer 4. The backward following type which carried out vacuum deposition to the thickness of 700 \*\*: [Formula 10]



It is the organic layer (electron injection layer) 5 about the Tori (1 3 [ - Pro pansy ONATO ] - phenyl - 1 3) monochrome (bathophenanthroline) europium complex (henceforth "Eu(dbm)3 and Bphen") come out of and shown. It carried out and membranes were formed in thickness of 10A with the evaporation rate of 1A/second under 10-6torr. Moreover, 1000A of aluminum was vapor-deposited as a cathode electrode 6, and the component was produced. This component is applied-voltage 13V. Highest brightness 12,000 cd/m2 Current density 230 mA/cm2 It gave and high brightness was given by low driver voltage as well as the example 1.

[0035]

[Effect of the Invention] This invention the organic layer which touches cathode Alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, By constituting from a metal complex compound containing at least one sort of rare earth metal ion, and using the metal which may return to a metal the metal ion contained in the metal complex compound which is the component of an organic layer in a vacuum as a cathode material The cheap and stable metal generally used as wiring material from the former can be used as a cathode material, moreover an electron injection obstruction is made small, and driver voltage is low and enables production of efficient and the organic EL device of high brightness. Therefore, the organic EL device of this invention has high practicality, and can expect the deployment as a display device or the light source.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the type section Fig. showing the example of a laminated structure of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is the graphical representation showing the brightness-voltage characteristic of the organic EL device of this invention, and the example of a comparison.

[Drawing 3] It is the graphical representation showing the brightness-current density property of the organic EL device of this invention, and the example of a comparison.

### [Description of Notations]

1 Transparence Substrate

2 Anode Plate Transparence Substrate

3 Electron Hole Transportation Layer

4 Luminous Layer

5 Organic Layer

6 Cathode Electrode

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233262

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) IntCl.<sup>8</sup>  
H 0 5 B 33/22  
// C 0 9 K 11/06

識別記号  
6 6 0

F I  
H 0 5 B 33/22 B  
C 0 9 K 11/06 6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-34599  
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 597011728  
城戸 淳二  
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3  
(71) 出願人 593191350  
株式会社アイメス  
神奈川県藤沢市桐原町3番地  
(72) 発明者 城戸 淳二  
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3  
(72) 発明者 水上 時雄  
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
イメス内  
(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

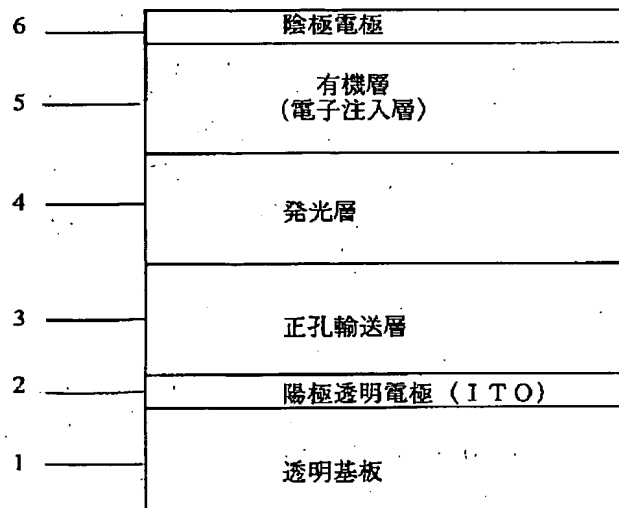
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【課題】 従来から配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として用いることができ、有機層への電子注入におけるエネルギー障壁が小さく、駆動電圧が低く、高効率、高輝度の有機エレクトロルミネッセント素子を提供すること。

【解決手段】 陰極電極6に接する有機層5をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物から構成し、陰極材料として有機層の構成材料である有機金属錯体化合物中に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属を用いた有機エレクトロルミネッセント素子。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に位置する少なくとも一層の有機化合物から構成される発光層と、陰極電極に接する有機層とを有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記有機層がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物により構成され、且つ、陰極電極が該錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中において金属に還元しうる金属からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、陰極電極に用いる金属がAl、Zr、Ti、Y、Sc、Siのいずれかである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、陰極電極に用いる金属がAl、Zr、Ti、Y、Sc、Siのうち1種以上を含有する合金である有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】 発光層が有機化合物から構成される有機EL素子は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚が2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので、比較的安定でしかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共蒸着により合金化して用いた。

【0003】 凸版印刷株式会社のグループ（第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p.1040）およびパイオニア株式会社のグループ（第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、p.1127）は、Mgより更に仕事関数の小さいLi（リチウム）を用いAl（アルミニウム）と合金化する事により安定化させ陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発

明者らは有機化合物層上にリチウムを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している

（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】 最近ではUNIAX社のPeiらが、ポリマー発光層にリチウム塩をドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1086 (1995)）。これは電圧印加によってポリマー発光層中に分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性（ドナー）ドーパントであるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。さらに、最近では本発明者らはリチウムなどのアルカリ金属、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、サマリウムなどの希土類金属を陰極に接する有機層中にドーピングすることにより、駆動電圧を低下させることに成功した（SID97DIGEST・P775）。これは電極に接する有機層を金属ドーピングによりラジカルアニオン状態とし、陰極からの電子注入障壁を大幅に低下させたためと考えられる。

【0005】 しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。有機層を金属でドーピングする方法においては、ドーピング濃度が素子特性に影響を及ぼすので、有機層成膜時にドーパント濃度の精密制御が必要である。

## 【0006】

【発明の目的】 本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は簡便かつ確実な方法で陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現することである。本発明の他の目的は、Alの様な従来より配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を電極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性を発現しうる素子を提供することである。

## 【0007】

(3)

3

【発明の概要】すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に位置する少なくとも一層の有機化合物から構成される発光層と、陰極電極に接する有機層とを有する有機EL素子において、上記有機層がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物を構成要素とするものであって、且つ、陰極電極が該錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中において金属に還元しうる金属からなることを特徴としている。陰極電極に用いる金属としては、有機層を構成する有機金属錯体化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属であれば、特に制限はないが、例えば、Al、Zr、Ti、Y、Sc、Siなどが好ましい。陰極は、これらの金属単独からなるものであっても、Al、Zr、Ti、Y、Sc、Siなどの金属のうち一種又は複数種を含有する合金からなるものであってもよい。上記のような金属及びその合金は、高融点であって、真空中で有機金属錯体化合物中の金属イオンを金属に還元することができる。

【0008】一般にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属の一部は、高融点金属のAl等と比べ、高い飽和蒸気圧を示し、酸化、還元反応の起こるような反応温度において、高融点金属である、Al、Si、Zr等でその化合物を還元できることが知られている。たとえば、酸化カルシウムはアルミニウムによって還元され金属カルシウムが遊離し（化学便覧、応用化学編1、P369）、酸化ルビジウム（金属便覧、P88）や酸化ストロンチウム（金属便覧、P89）もアルミニウムによって還元され金属ルビジウムや金属ストロンチウムが遊離することが知られている。

【0009】有機EL素子における金属電極の作製は、 $10^{-5}$  torr以下の真空中で行なわれ、基板上には熔融、揮発後の原子状金属が到達する。したがって、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物上に、Al、Si、Zr等の熱還元性を有する金属が原子状態で作用すると、前記の例にある真空中での還元反応により金属化合物から、金属を還元、遊離させることが可能である。この時、化合物が有機金属化合物（金属錯体）であれば遊離した金属により自らをドーピング（還元）したり、化合物層が100 Å以下の薄さであれば、遊離金属は接触する有機化合物層に作用し、その強い還元性によって界面付近の有機物を還元する。

【0010】還元されるアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物が酸化物や弗化物等の無機化合物である場合は、その高い安定性の故に蒸発温度が高く、有機膜上への蒸着が困難である場合がある。また、その高い絶縁性のためにその膜厚は著しく制限を受け、高々20 Åが限度である（IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1245 (1997)）。

【0011】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたも

4

のであり、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物を無機化合物ではなく有機金属錯体とすることで蒸発温度を低下させ、しかも良好な成膜性を得ることができる。また、有機金属錯体は適当な配位子を選択することで、電子輸送性やホール輸送性などのキャリア輸送性を付与させることが可能であり、無機化合物における場合と比較してそれ自体の膜厚の制限を緩和しうる利点がある。

【0012】本発明は、前記のように、陰極に接する有機層（電子注入層）をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物から構成し、陰極材料として有機層の構成材料である有機金属錯体化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属を使用し、このような金属の真空中での還元力を利用して、有機金属錯体化合物の金属を遊離させ、さらにその遊離金属で有機化合物を還元することにより、電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させることに成功したものである。本発明において陰極金属に接する有機層に使用される有機金属錯体としては、金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 $\beta$ -ジケトン類、アゾメチン類、およびそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0013】

【発明実施の形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板（透明基板）1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、有機層5および陰極となる背面電極6を積層してなっている。これらの要素（層）のうち、ガラス基板（透明基板）1、透明電極2、正孔輸送層3、および発光層4は周知の要素であり、有機層5および陰極電極6が本発明で提案した特徴を有するものである。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極／発光層／有機層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／有機層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／有機層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／有機層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／有機層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／有機層／陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、有機

(4)

5

層5を陰極電極6の材料の組み合わせが本発明の前期の条件を満たすのであればいかなる素子構成であっても良い。

【0014】上記有機層5の成膜法は、いかなる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンコーティング法やディップコーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。

【0015】また、上記陰極電極6の成膜法は、蒸着法やスパッタ法が使用できるが、真空中における成膜法であればそれに限定されるものではない。

【0016】発光層、電子輸送層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、キナクリドン、ルブレイン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0017】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチルルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平

6

6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層や電子輸送層として好ましい。

【0018】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジピニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0019】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0020】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0021】その他、欧州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリディン誘導体を発光層や電子輸送層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリディ



(5)

7

ン、4,4'-フェニレンジメチリディン、2,5-キシリレンジメチリディン、2,6-ナフチレンジメチリディン、1,4-ビフェニレンジメチリディン、1,4-p-テレフェニレンジメチリディン、9,10-アントラセンジイルジメチリディン、4,4'-(2,2'-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0022】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N'-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N'-トリ(p-トリル)ア

8

ミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、1,5'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、2,6'-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2,6'-ビス[ジ(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N'-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6'-ビス[N,N'-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス(N,N'-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0023】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0024】ITO電極上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

【0025】【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VRC-400真空蒸着機を使用した。膜厚の測定はスローン社製DekTak3ST触針式段差計を用いた。素子の特性

(6)

9

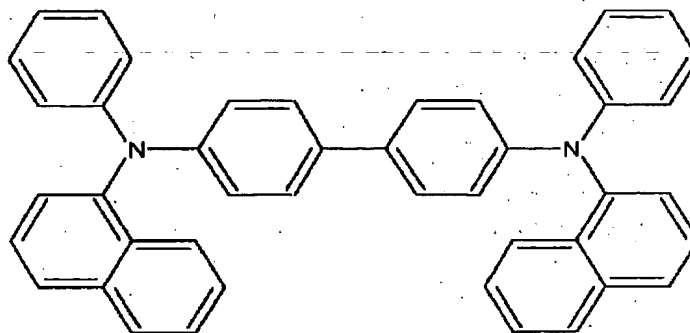
評価には、ケースレー社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を1V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

10

## \* 【0026】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に陽極透明電極2として、シート抵抗 $25\Omega/\square$ のITO（インジウム-スズ酸化物、三容真空社製スパッタ蒸着品）がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式：

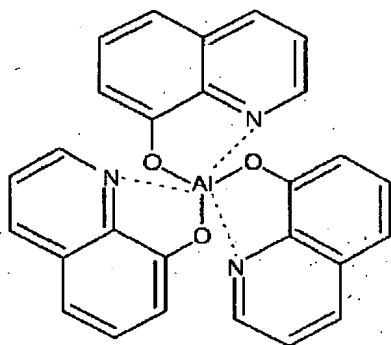
\* 【化1】



で表わされる $\alpha$ NPDを $10^{-6}$ torr下で、2 Å/秒の蒸着速度で500 Åの厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。

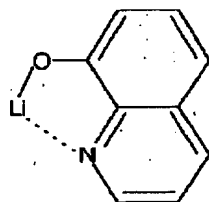
次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として

【化2】



で表されるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体層（以下「Alq」という）4を正孔輸送層3と同じ条件で700 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前期発光層4の上に、有機層（電子注入層）5として下記式：

【化3】



で表わされるモノ（8-キノリノラト）リチウム錯体層（以下「LiQ」という）5を $10^{-6}$ torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。最後に、前記有機層（電子注入層）5の上に、陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度10 Å/秒で1000 Å蒸着した。発光領域は

縦0.5cm、横0.5cmの正形状とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電流を印加し、発光層Alq4から緑色発光の輝度を測定した。図2、図3中の丸プロットは輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を示すもので、最高27,000cd/m<sup>2</sup>の高輝度を14Vにおいて示した。このときの電流密度は333mA/cm<sup>2</sup>であった。また1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度は8.5Vで得られた。

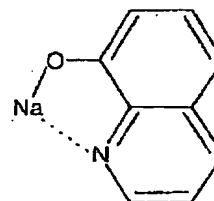
## 【0027】比較例1

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ NPDを500 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを正孔輸送層と同じ条件で700 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを1,000 Å蒸着した。図2、図3中の三角プロットはこの素子の輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を示すものであり、16Vで最高1,600cd/m<sup>2</sup>の輝度をしか与えなかった。また1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに14.5V印加する必要がある。この実験から駆動電圧を下げるのに有機層（電子注入層）5が有効であることがわかる。

## 【0028】実施例2

ITO上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPDを500 Å、発光層4としてAlqを700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化4】



で示されるモノ（8-キノリノラト）ナトリウム錯体（以下「NaQ」という）を有機層（電子注入層）5として $10^{-6}$ torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し

(7)

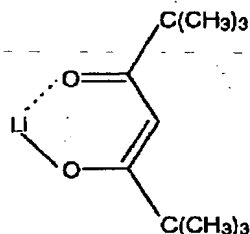
11

素子を作製した。この素子は印加電圧13V で最高輝度3,500cd/m<sup>2</sup> と電流密度319mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0029】実施例3

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化5】

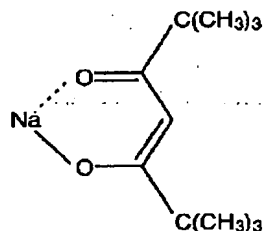


で示されるモノ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)リチウム錯体(以下「Li (dpm)」)というを有機層(電子注入層)5として10<sup>-6</sup>torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧15V で最高輝度18,000cd/m<sup>2</sup> と電流密度327mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0030】実施例4

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化6】

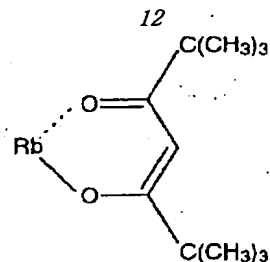


で示されるモノ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ナトリウム錯体(以下「Na (dpm)」)というを有機層(電子注入層)5として10<sup>-6</sup>torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧14V で最高輝度21,000cd/m<sup>2</sup> と電流密度433mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0031】実施例5

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化7】

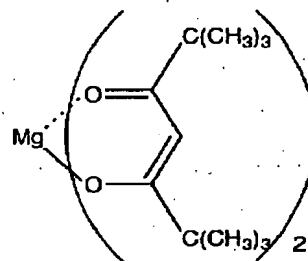


で示されるモノ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルビジウム錯体(以下「Rb (dpm)」)というを有機層(電子注入層)5として10<sup>-6</sup>torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13V で最高輝度25,000cd/m<sup>2</sup> と電流密度504mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0032】実施例6

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化8】

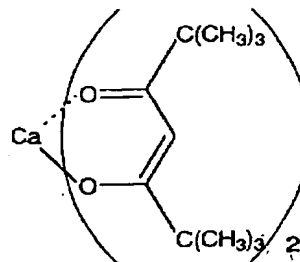


で示されるジ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)マグネシウム錯体(以下「Mg (dpm)2」)というを有機層(電子注入層)5として10<sup>-6</sup>torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧17V で最高輝度3,400cd/m<sup>2</sup> と電流密度120mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0033】実施例7

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：

【化9】



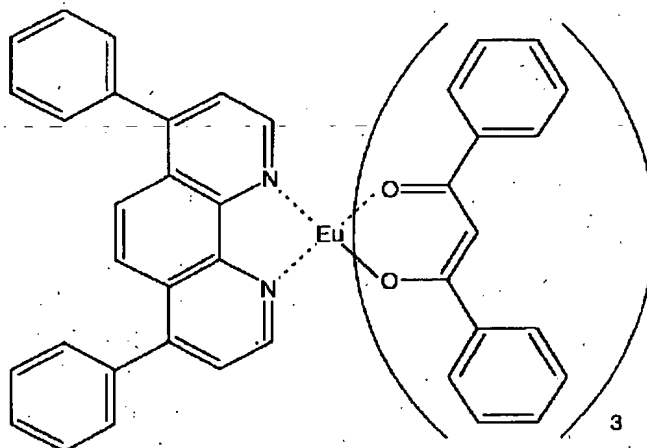
で示されるジ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)カルシウム錯体(以下「Ca (dpm)2」)というを有機層(電子注入層)5として10<sup>-6</sup>torr

(8)

13

下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧18V で最高輝度14,300cd/m<sup>2</sup> と電流密度168mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

\*



14

## \* 【0034】実施例8

ITO 上に、正孔輸送層3としてαNPD を500 Å、発光層4としてAlq を700 Åの厚さに真空蒸着した後下記式：【化10】

で示されるトリ（1, 3-フェニル-1, 3-プロパンジオナト）モノ（バソフェナントロリン）ユウロピウム錯体（以下「Eu(dbm)3・Bphen」という）を有機層（電子注入層）5として10<sup>-6</sup>torr下で、1 Å/秒の蒸着速度で10 Åの厚さに成膜した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13V で最高輝度12,000cd/m<sup>2</sup> と電流密度230mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0035】

【発明の効果】本発明は、陰極に接する有機層をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する金属錯体化合物から構成し、有機層の構成材料である金属錯体化合物中に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属を陰極材料として使用することによって、従来から配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として用いることができ、しかも電子注入障壁を小さく

し、駆動電圧が低く、高効率、高輝度の有機EL素子の作製を可能にしたものである。したがって、本発明の有機EL素子は実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用が期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

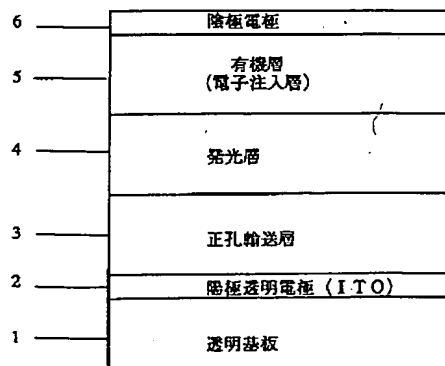
【図2】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電圧特性を示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電流密度特性を示すグラフ図である。

## 【符号の説明】

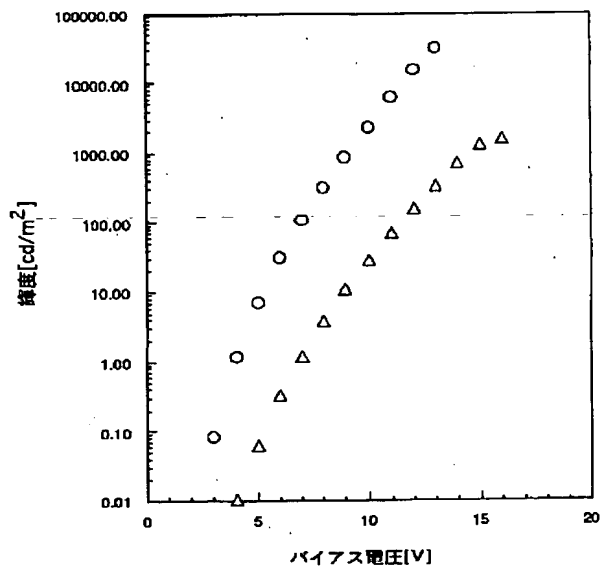
- 1 透明基板
- 2 陽極透明基板
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 有機層
- 6 陰極電極

【図1】

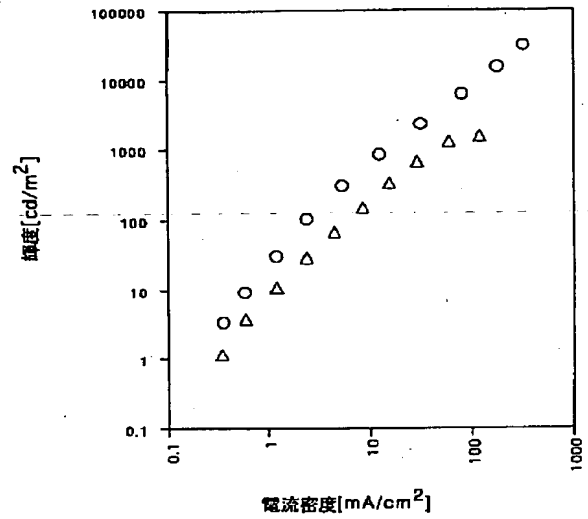


(9)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 潤  
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
イメス内